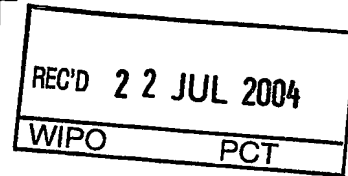


BEST AVAILABLE COPY

PCT/JP 2004/009618

30. 6. 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 6 月 3 0 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 1 8 6 9 0 4  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 3 - 1 8 6 9 0 4 ]

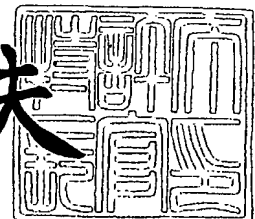
出 願 人  
Applicant(s): チ ッ ソ 株 式 会 社

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 5 月 3 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 4 6 3 4 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 780077

【提出日】 平成15年 6月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 77/392  
C08F 4/00  
C07F 7/18  
C08F 2/46

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川 5-1 チッソ株式会社 横  
浜研究所内

【氏名】 大竹 伸昌

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川 5-1 チッソ株式会社 横  
浜研究所内

【氏名】 吉田 一浩

【特許出願人】

【識別番号】 000002071

【氏名又は名称】 チッソ株式会社

【代表者】 岡田 俊一

【電話番号】 03-3534-9826

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012276

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

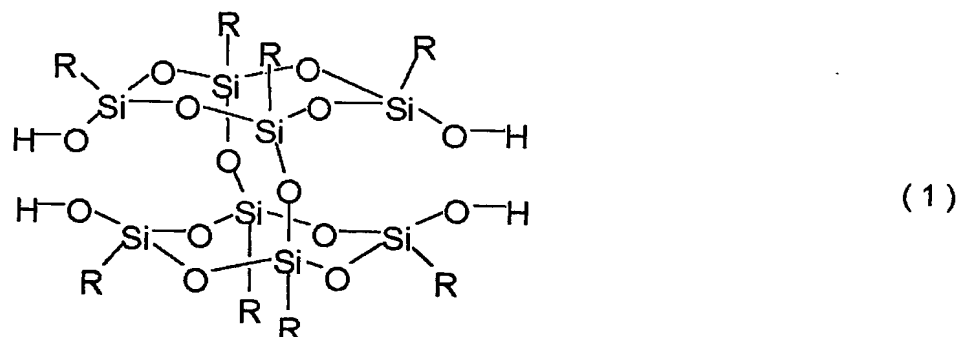
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シルセスキオキサン誘導体およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 式 (1) で示されるシルセスキオキサン誘導体。



式 (1) において、R のそれぞれは水素、炭素数 1 ～ 45 のアルキル、置換もしくは非置換のアリール、および置換もしくは非置換のアリールアルキルからなる群から独立して選択される基である；炭素数 1 ～ 45 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい；置換もしくは非置換のアリールアルキルにおけるアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

【請求項 2】 式 (1) 中の R のそれぞれが、水素、および炭素数 1 ～ 30 のアルキルからなる群から独立して選択される基である請求項 1 記載のシルセスキオキサン誘導体。

ここに、炭素数 1 ～ 30 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  は、 $-O-$  またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

【請求項 3】 式 (1) 中の R のそれぞれが、水素、炭素数 1 ～ 20 のアルケニル、および少なくとも 1 つの  $-CH_2-$  がシクロアルケニレンで置き換えられる炭素数 1 ～ 20 のアルキルからなる群から独立して選択される基である請求項 1 記載のシルセスキオキサン誘導体。

ここに、炭素数 1 ～ 20 のアルケニルにおいて、水素および任意の水素がフッ

素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよく、少なくとも1つの $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられる炭素数1~20のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよい。

【請求項4】式(1)中のRのそれぞれが、水素、およびフェニルアルキルからなる群から独立して選択される基である請求項1記載のシルセスキオキサン誘導体。

ここに、フェニルアルキルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲンまたは炭素数1~12のアルキルで置き換えられてもよく、ベンゼン環の置換基である炭素数1~12のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよく、フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1~12であり、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよく、フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。

【請求項5】式(1)中のRのそれぞれが、水素、およびフェニルアルケニルからなる群から独立して選択される基である請求項1記載のシルセスキオキサン誘導体。

ここに、フェニルアルケニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲンまたは炭素数1~12のアルキルで置き換えられてもよく、ベンゼン環の置換基である炭素数1~12のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよく、フェニルアルケニルのアルケニレンにおいて、その炭素数は2~12であり、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよく、フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。

【請求項6】式(1)中のRのそれぞれが、水素、フェニル、およびナフチ

ルからなる群から独立して選択される基である請求項 1 記載のシルセスキオキサン誘導体。

ここに、フェニルおよびナフチルにおいて、任意の水素はハロゲンまたは炭素数 1～10 のアルキルで置き換えられてもよく、ベンゼン環の置換基である炭素数 1～10 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよく、フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。

【請求項 7】式 (1) 中の R のそれぞれが、水素、炭素数 1～8 のアルキル、フェニル、フェニルアルキル、およびナフチルからなる群から独立して選択される基である請求項 1 記載のシルセスキオキサン誘導体。

ここに、炭素数 1～8 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよく、フェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよく、フェニルアルキルのベンゼン環およびナフチルにおいて、任意の水素はフッ素、炭素数 1～4 のアルキル、ビニルまたはメトキシで置き換えられてもよく、フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は 1～8 であり、任意の  $-CH_2-$  は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$  またはシクロアルキレンで置き換えられてよく、フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。

【請求項 8】式 (1) 中の R の全てが、水素、炭素数 1～8 のアルキル、フェニル、フェニルアルキル、およびナフチルからなる群から選択される同一の基である請求項 1 項記載のシルセスキオキサン誘導体。

ここに、炭素数 1～8 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよく、フェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよく、フェニルアルキルのベンゼン環およびナフチルにおいて、任意の水素はフッ素、

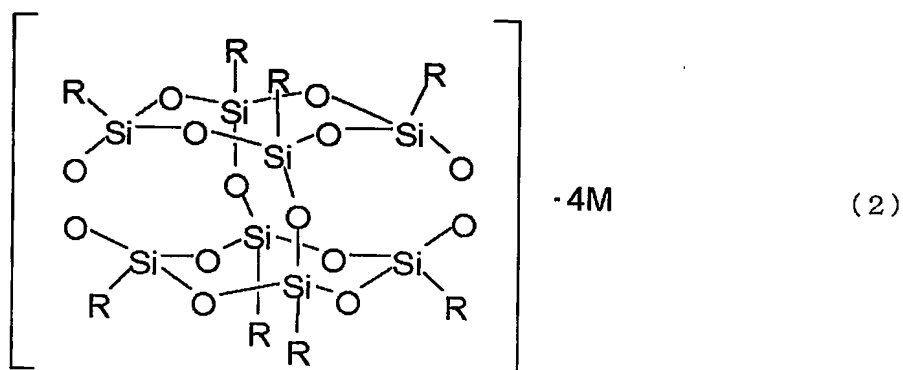
炭素数 1～4 のアルキル、ビニルまたはメトキシで置き換えられてもよく、フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は 1～8 であり、任意の  $-\text{CH}_2-$  は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$  またはシクロアルキレンで置き換えられてよく、フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。

【請求項 9】式 (1) 中の R が、水素、フェニル、フェニルアルキル、およびナフチルからなる群から選択される 1 つの基である請求項 1 記載のシルセスキオキサン誘導体。

ここに、フェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよく、フェニルアルキルのベンゼン環およびナフチルにおいて、任意の水素はフッ素、炭素数 1～4 のアルキル、ビニルまたはメトキシで置き換えられてもよく、フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は 1～8 であり、任意の  $-\text{CH}_2-$  は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$  またはシクロアルキレンで置き換えられてよく、フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。

【請求項 10】式 (1) 中の R が非置換のフェニルである請求項 1 記載のシルセスキオキサン誘導体。

【請求項 11】式 (2) で示されるシルセスキオキサン誘導体を用いることを特徴とする請求項 1 記載のシルセスキオキサン誘導体の製造方法。



式 (2) において、R は請求項 1 記載の式 (1) における R と同一であり、M は

1 価のアルカリ金属原子である。

【請求項 12】 請求項 1～10 の何れか 1 項記載のシルセスキオキサン誘導体を用いた重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子材料、光学材料、電子光学材料、または触媒担持体として用いるためのシルセスキオキサン誘導体およびその製造方法に関する。このシルセスキオキサン誘導体は高分子材料の難燃性、耐熱性、耐候性、耐光性、電気絶縁性、表面特性、硬度、力学的強度、耐薬品性を向上させるための添加剤としても利用できる。なお本発明においては、3 官能の加水分解性ケイ素化合物を加水分解し縮合させることにより得られる化合物の総称として、シルセスキオキサンを用いる。また以下の説明においては、シルセスキオキサンを記号 P S Q で示すことがある。

【0002】

【従来の技術】

【非特許文献 1】 Chem. Rev. 95, 1409(1995)

【非特許文献 2】 Organometallics, 10, 2556(1991)

【非特許文献 3】 Organometallics, 19, 1077(2000)

【特許文献 1】 WO 03/024870

【特許文献 2】 US 2003/0055193 A1

【0003】

P S Q に関しては、これまで数多くの研究が行われてきた。例えば非特許文献 1 に記載されている Baney らによる総説によれば、ラダー構造、完全縮合型構造、および不完全縮合型構造のほか、一定の構造を示さない不定形構造などの構造を有する P S Q の存在が確認されている。完全縮合型構造とは、複数の環状構造からなり、閉じた空間を形成する構造であり、その閉じた空間の形状は限定されていない。不完全縮合型構造は、完全縮合型構造の少なくとも 1 箇所以上が塞がれておらず、空間が閉じていない構造を示す。

## 【0004】

非特許文献2によれば、Feher等は、シクロペンチルトリクロロシランまたはシクロヘキシルトリクロロシランをアセトン中で加水分解することにより、不完全縮合型構造のPSQを得ている。また、非特許文献3によれば、Shchegolikhina等は、フェニルトリブトキシシランを、ブタノール中で等モルの水酸化ナトリウムと等モルの水を用いて加水分解することにより、末端がSi-O-Naとなった環状四量体のPSQを合成している。

## 【0005】

しかし、Shchegolikhina等の方法を用いて、完全縮合型構造または不完全縮合型構造を有するPSQを合成した例は報告されていない。また、完全縮合型構造または不完全縮合型構造を有するPSQのうち、容易に合成されて単離されている化合物の種類は限定されている。その中で市販されているものの数はさらに限定されている。最近では、完全縮合型構造または不完全縮合型構造を有するPSQに、種々の官能基が導入されたPSQ誘導体が、ハイブリッドプラスチック社より市販されており、多くの用途が提案されている。

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

しかしながら、市販されているPSQ誘導体の基本骨格は、結合状態がSiO<sub>3/2</sub>以外である有機ケイ素基を有するものを含めて数種類に過ぎない。従って、完全縮合型構造または不完全縮合型構造を有するPSQ誘導体を、広い用途において効果的に活用するためには、新規な骨格を有するPSQ誘導体を提供されることが望まれている。従来と比べてさらに短時間かつ低コストで製造できることも重要である。さらに、既存のPSQ誘導体には、樹脂との相溶性が悪く、そのために均一に混合することができなかつたり、塗膜にした場合に白化したり、塗膜からブリードアウトするために添加量に限界があるなどの問題があった。そのために、PSQに期待される特性を十分に付与できないものもあった。従って、樹脂との相溶性が改善されたPSQ誘導体を提供することが、PSQの用途を広げるために望まれている。

## 【0007】



このような問題点を解決する手段として、本発明者等は、特許文献1において、樹脂との相溶性が改善された新規な構造を有するPSQを提案した。しかしながら特許文献1には、シラノール基を官能基として骨格に有するPSQは開示されていなかった。そのため、特許文献2で開示されている、シラノール基を有するPSQとアルコキシシランとを、アルカリ金属の水酸化物またはアンモニウムヒドロキシドを触媒として反応させ、反応性官能基を有するPSQ誘導体を得るといった方法に、樹脂との相溶性が改善された新規なPSQを用いることは出来なかった。また、重縮合により、樹脂との相溶性が改善された新規なPSQの高分子量体を得ることも出来なかった。

# 【0008】

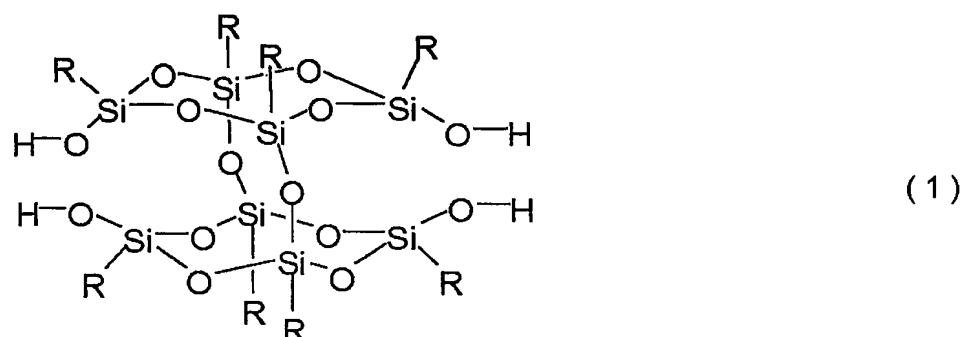
## 【課題を解決するための手段】

以上のような従来技術の課題に鑑み本発明者らは鋭意研究を重ねた。その結果、式(1)で示されるシルセスキオキサン誘導体は、特許文献2で開示されている、シラノール基を有するPSQとアルコキシシランとを、アルカリ金属の水酸化物またはアンモニウムヒドロキシドを触媒として反応させ、反応性官能基を有するPSQ誘導体を得るといった方法に使用可能であり、さらに、該シルセスキオキサン誘導体を用いて重縮合すれば、その高分子量体を得ることが可能であることを見出し、本発明を完成させた。

# 【0009】

本発明は以下の(1)～(12)の構成を有する。

(1) 式(1)で示されるシルセスキオキサン誘導体。



式(1)において、Rのそれぞれは水素、炭素数1～45のアルキル、置換もしくは非置換のアリール、および置換もしくは非置換のアリールアルキルからなる

群から独立して選択される基である；炭素数 1～45 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよい；任意の  $-CH_2-$  は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい；置換もしくは非置換のアリールアルキルにおけるアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

#### 【0010】

(2) 式 (1) 中の R のそれぞれが、水素、および炭素数 1～30 のアルキルからなる群から独立して選択される基である、前記第 (1) 項記載のシルセスキオキサン誘導体。

ここに、炭素数 1～30 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  は、 $-O-$  またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

#### 【0011】

(3) 式 (1) 中の R のそれぞれが、水素、炭素数 1～20 のアルケニル、および少なくとも 1 つの  $-CH_2-$  がシクロアルケニレンで置き換えられる炭素数 1～20 のアルキルからなる群から独立して選択される基である前記第 (1) 項記載のシルセスキオキサン誘導体。

ここに、炭素数 1～20 のアルケニルにおいて、水素および任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  は、 $-O-$  またはシクロアルキレンで置き換えられてもよく、少なくとも 1 つの  $-CH_2-$  がシクロアルケニレンで置き換えられる炭素数 1～20 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよい。

#### 【0012】

(4) 式 (1) 中の R のそれぞれが、水素、およびフェニルアルキルからなる群から独立して選択される基である前記第 (1) 項記載のシルセスキオキサン誘導体。

ここに、フェニルアルキルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲンまたは炭素数 1～12 のアルキルで置き換えられてもよく、ベンゼン環の置換基であ

る炭素数 1～12 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよく、フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は 1～12 であり、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  は、 $-O-$  またはシクロアルキレンで置き換えられてもよく、フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。

#### 【0013】

(5) 式 (1) 中の R のそれぞれが、水素、およびフェニルアルケニルからなる群から独立して選択される基である前記第 (1) 項記載のシルセスキオキサン誘導体。

ここに、フェニルアルケニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲンまたは炭素数 1～12 のアルキルで置き換えられてもよく、ベンゼン環の置換基である炭素数 1～12 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよく、フェニルアルケニルのアルケニレンにおいて、その炭素数は 2～12 であり、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  は、 $-O-$  またはシクロアルキレンで置き換えられてもよく、フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。

#### 【0014】

(6) 式 (1) 中の R のそれぞれが、水素、フェニル、およびナフチルからなる群から独立して選択される基である前記第 (1) 項記載のシルセスキオキサン誘導体。

ここに、フェニルおよびナフチルにおいて、任意の水素はハロゲンまたは炭素数 1～10 のアルキルで置き換えられてもよく、ベンゼン環の置換基である炭素数 1～10 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよく、フェニルが複数の置換基を有するときは、それら

の置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。

【0015】

(7) 式(1)中のRのそれぞれが、水素、炭素数1～8のアルキル、フェニル、フェニルアルキル、およびナフチルからなる群から独立して選択される基である前記第(1)項記載のシルセスキオキサン誘導体。

ここに、炭素数1～8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよく、フェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよく、フェニルアルキルのベンゼン環およびナフチルにおいて、任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、ビニルまたはメトキシで置き換えられてもよく、フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてよく、フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。

【0016】

(8) 式(1)中のRの全てが、水素、炭素数1～8のアルキル、フェニル、フェニルアルキル、およびナフチルからなる群から選択される同一の基である前記第(1)項記載のシルセスキオキサン誘導体。

ここに、炭素数1～8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよく、フェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよく、フェニルアルキルのベンゼン環およびナフチルにおいて、任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、ビニルまたはメトキシで置き換えられてもよく、フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてよく、フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。

## 【0017】

(9) 式(1)中のRの全てが、水素、フェニル、フェニルアルキル、およびナフチルからなる群から選択される同一の基である前記第(1)項記載のシルセスキオキサン誘導体。

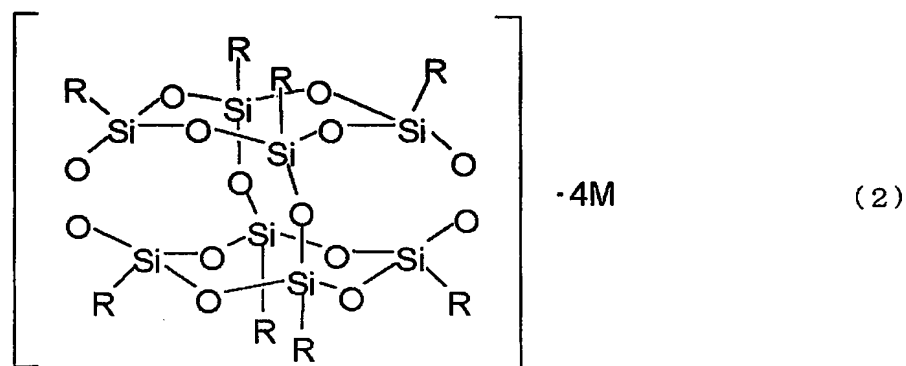
ここに、フェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよく、フェニルアルキルのベンゼン環およびナフチルにおいて、任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、ビニルまたはメトキシで置き換えられてもよく、フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてよく、フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。

## 【0018】

(10) 式(1)中のRが非置換のフェニルである前記第(1)項記載のシルセスキオキサン誘導体。

## 【0019】

(11) 式(2)で示されるシルセスキオキサン誘導体を用いることを特徴とする前記第(1)項記載のシルセスキオキサン誘導体の製造方法。



式(2)において、Rは前記第(1)項記載の式(1)におけるRと同一であり、Mは1価のアルカリ金属原子である。

## 【0020】

(12) 前記第1項～第10項の何れか1項記載のシルセスキオキサン誘導体を用いた重合体。

#### 【0021】

##### 【発明の実施の形態】

以下の説明では、式(1)で示されるシルセスキオキサン誘導体を化合物(1)と表記することがある。式(2)で示される化合物を化合物(2)と表記することがある。他の式で示される化合物についても同様の表現法で表記することがある。

#### 【0022】

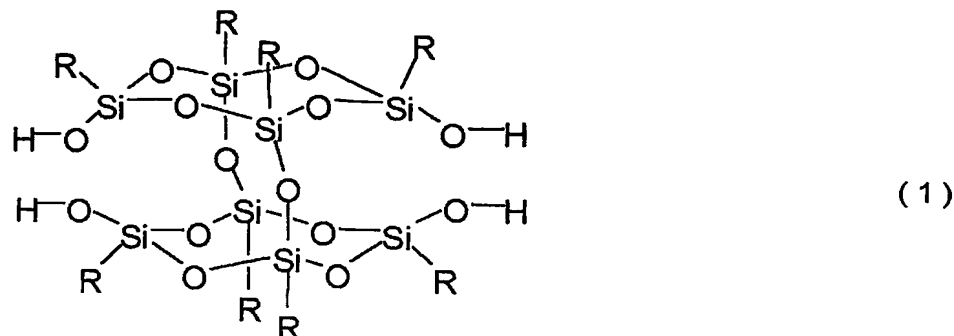
本発明中のアルキルおよびアルキレンは、いずれの場合も直鎖の基であってもよく、分岐された基であってもよい。このことは、これらの基において任意の水素がハロゲンや環式の基などと置き換えられた場合も、任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレン、シクロアルケニレンなどで置き換えられた場合も同様である。

#### 【0023】

本発明で用いる「任意の」は、位置のみならず個数も任意であることを示す。そして、複数の水素または $-\text{CH}_2-$ が置き換えられるときには、それぞれ異なる基で置き換えられてもよい。例えば、アルキルにおいて2個の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ と $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置き換えられる場合には、アルコキシアルケニルまたはアルケニルオキシアルキルを示すことになる。このとき、アルコキシアルケニルにおけるアルコキシおよびアルケニレン、並びにアルケニルオキシアルキルにおけるアルケニルおよびアルキレンのいずれの基も、直鎖の基であってもよく、分岐された基であってもよい。但し、本発明において、任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ で置き換えられると記述するときには、連続する複数の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ で置き換えられることはない。

#### 【0024】

本発明のPSQ誘導体は、式(1)で示される。



式(1)において、Rのそれぞれは水素、炭素数1～45のアルキル、置換または非置換のアリール、および置換または非置換のアリールアルキルからなる群から独立して選択される基である。すべてのRが同一の基であることが好ましいが、8個のRが異なる2つ以上の基で構成されていてもよい。

#### 【0025】

8個のRが異なる基で構成される場合の例は、2つ以上のアルキルで構成される場合、2つ以上のアリールで構成される場合、2つ以上のアラルキルで構成される場合、水素と少なくとも1つのアリールで構成される場合、少なくとも1つのアルキルと少なくとも1つのアリールとで構成される場合、少なくとも1つのアルキルと少なくとも1つのアラルキルとで構成される場合、少なくとも1つのアリールと少なくとも1つのアラルキルとで構成される場合などである。これらの例以外の組み合わせでもよい。少なくとも2つの異なるRを有する化合物(1)を製造する方法については後述する。

#### 【0026】

Rがアルキルであるとき、その炭素数は1～45である。好ましい炭素数は1～30である。より好ましい炭素数は1～8である。そして、その任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。アルキルの好ましい例は、炭素数1～30の非置換のアルキル、炭素数2～29のアルコキシアルキル、1個の $-CH_2-$ がシクロアルキレンで置き換えられた炭素数1～8のアルキル、炭素数2～20のアルケニル、炭素数2～20のアルケニルオキシアルキル、炭素数2～20のアルキルオキシアルケニル、1個の $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられた炭素数1～8のアルキル、およびこ

ここに列挙したそれぞれの基において任意の水素がフッ素で置き換えられた基などである。シクロアルキレンおよびシクロアルケニレンの好ましい炭素数は3～8である。

#### 【0027】

炭素数1～30の非置換のアルキルの例は、メチル、エチル、プロピル、1-メチルエチル、ブチル、2-メチルプロピル、1, 1-ジメチルエチル、ペンチル、ヘキシル、1, 1, 2-トリメチルプロピル、ヘプチル、オクチル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、エイコシル、ドコシル、トリアコンチルなどである。

#### 【0028】

炭素数1～30のフッ素化アルキルの例は、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシル、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル、ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシル、パーフルオロ-1, 1, 2, 2-ドデシル、パーフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラデシルなどである。

#### 【0029】

炭素数2～29のアルコキシアルキルの例は、3-メトキシプロピル、メトキシエトキシウンデシル、3-ヘプタフルオロイソプロポキシプロピルなどである。

#### 【0030】

炭素数1～8のアルキルにおいて1個の-CH<sub>2</sub>-がシクロアルキレンで置き換えられた基の例は、シクロヘキシルメチル、アダマンタンエチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、2-ビスシクロヘプチル、シクロオクチルなどである。シクロヘキシルは、メチルの-CH<sub>2</sub>-がシクロヘキシレンで置き換えられた例である。シクロヘキシルメチルは、エチルの-CH<sub>2</sub>-がシクロヘキシレンで置き換えられた例である。

#### 【0031】

炭素数2～20のアルケニルの例は、エテニル、2-プロペニル、3-ブテニ



ル、5-ヘキセニル、7-オクテニル、10-ウンデセニル、21-ドコセニルなどである。炭素数2~20のアルケニルオキシアルキルの例は、アリルオキシウンデシルである。1個の-CH<sub>2</sub>-がシクロアルケニレンで置き換えられた炭素数1~8のアルキルの例は、2-(3-シクロヘキセニル)エチル、5-(ビシクロヘプテニル)エチル、2-シクロペンテニル、3-シクロヘキセニル、5-ノルボルネン-2-イル、4-シクロオクテニルなどである。

#### 【0032】

式(1)中のRが置換または非置換のアリールである場合の例は、任意の水素がハロゲンまたは炭素数1~10のアルキルで置き換えられてもよいフェニルおよびナフチルである。ハロゲンの好ましい例は、フッ素、塩素および臭素である。炭素数1~10のアルキルにおいては、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の-CH<sub>2</sub>-は-O-、-CH=CH-、またはフェニレンで置き換えられてもよい。

#### 【0033】

即ち、Rが置換または非置換のアリールである場合の好ましい例は、フェニル、ナフチル、アルキルフェニル、アルキルオキシフェニル、アルケニルフェニル、任意の-CH<sub>2</sub>-がフェニレンで置き換えられた炭素数1~10のアルキルを置換基として有するフェニル、ここに列挙したそれぞれの基において任意の水素がハロゲンで置き換えられた基などである。なお、本発明においては、特に断らずに単にフェニルと称するときは、非置換のフェニルを意味する。ナフチルについても同様である。

#### 【0034】

ハロゲン化フェニルの例は、ペンタフルオロフェニル、4-クロロフェニル、4-ブロモフェニルなどである。アルキルフェニルの例は、4-メチルフェニル、4-エチルフェニル、4-プロピルフェニル、4-ブチルフェニル、4-ペンチルフェニル、4-ヘプチルフェニル、4-オクチルフェニル、4-ノニルフェニル、4-デシルフェニル、2, 4-ジメチルフェニル、2, 4, 6-トリメチルフェニル、2, 4, 6-トリエチルフェニル、4-(1-メチルエチル)フェニル、4-(1, 1-ジメチルエチル)フェニル、4-(2-エチルヘキシル)

フェニル、2, 4, 6-トリス(1-メチルエチル)フェニルなどである。アルキルオキシフェニルの例は、4-メトキシフェニル、4-エトキシフェニル、4-プロポキシフェニル、4-ブトキシフェニル、4-ペンチルオキシフェニル、4-ヘプチルオキシフェニル、4-デシルオキシフェニル、4-オクタデシルオキシフェニル、4-(1-メチルエトキシ)フェニル、4-(2-メチルプロポキシ)フェニル、4-(1, 1-ジメチルエトキシ)フェニルなどである。アルケニルフェニルの例は、4-エテニルフェニル、4-(1-メチルエテニル)フェニル、4-(3-ブテニル)フェニルなどである。

#### 【0035】

任意の $-CH_2-$ がフェニレンで置き換えられた炭素数1~10のアルキルを置換基として有するフェニルの例は、4-(2-フェニルエテニル)フェニル、4-フェニルオキシフェニル、3-フェニルメチルフェニル、ビフェニル、ターフェニルなどである。4-(2-フェニルエテニル)フェニルは、エチルフェニルのエチル基において、1個の $-CH_2-$ がフェニレンで置き換えられ、もう1個の $-CH_2-$ が $-CH=CH-$ で置き換えられた例である。

#### 【0036】

ベンゼン環の水素の一部がハロゲンで置き換えられ、さらに他の水素がアルキル、アルキルオキシまたはアルケニルで置き換えられたフェニルの例は、3-クロロ-4-メチルフェニル、2, 5-ジクロロ-4-メチルフェニル、3, 5-ジクロロ-4-メチルフェニル、2, 3, 5-トリクロロ-4-メチルフェニル、2, 3, 6-トリクロロ-4-メチルフェニル、3-ブロモ-4-メチルフェニル、2, 5-ジブロモ-4-メチルフェニル、3, 5-ジブロモ-4-メチルフェニル、2, 3-ジフルオロ-4-メチルフェニル、3-クロロ-4-メトキシフェニル、3-ブロモ-4-メトキシフェニル、3, 5-ジブロモ-4-メトキシフェニル、2, 3-ジフルオロ-4-メトキシフェニル、2, 3-ジフルオロ-4-エトキシフェニル、2, 3-ジフルオロ-4-プロポキシフェニル、4-エテニル-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニルなどである。

#### 【0037】

次に、式(1)中のRが置換または非置換のアリールアルキルである場合の例

を挙げる。アリールアルキルのアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。アリールアルキルの好ましい例はフェニルアルキルである。このとき、アルキレンの好ましい炭素数は1~12であり、より好ましい炭素数は1~8である。

#### 【0038】

非置換のフェニルアルキルの例は、フェニルメチル、2-フェニルエチル、3-フェニルプロピル、4-フェニルブチル、5-フェニルペンチル、6-フェニルヘキシル、11-フェニルウンデシル、1-フェニルエチル、2-フェニルプロピル、1-メチル-2-フェニルエチル、1-フェニルプロピル、3-フェニルブチル、1-メチル-3-フェニルプロピル、2-フェニルブチル、2-メチル-2-フェニルプロピル、1-フェニルヘキシルなどである。

#### 【0039】

フェニルアルキルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲンまたは炭素数1~12のアルキルで置き換えられてもよい。この炭素数1~12のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはフェニレンで置き換えられてもよい。フェニルの任意の水素がフッ素で置き換えられたフェニルアルキルの例は、4-フルオロフェニルメチル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニルメチル、2-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル)エチル、3-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル)プロピル、2-(2-フルオロフェニル)プロピル、2-(4-フルオロフェニル)プロピルなどである。

#### 【0040】

ベンゼン環の任意の水素が塩素で置き換えられたフェニルアルキルの例は、4-クロロフェニルメチル、2-クロロフェニルメチル、2, 6-ジクロロフェニルメチル、2, 4-ジクロロフェニルメチル、2, 3, 6-トリクロロフェニルメチル、2, 4, 6-トリクロロフェニルメチル、2, 4, 5-トリクロロフェニルメチル、2, 3, 4, 6-テトラクロロフェニルメチル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタクロロフェニルメチル、2-(2-クロロフェニル)エチル、2-(

4-クロロフェニル) エチル、2-(2, 4, 5-クロロフェニル) エチル、2-(2, 3, 6-クロロフェニル) エチル、3-(3-クロロフェニル) プロピル、3-(4-クロロフェニル) プロピル、3-(2, 4, 5-トリクロロフェニル) プロピル、3-(2, 3, 6-トリクロロフェニル) プロピル、4-(2-クロロフェニル) ブチル、4-(3-クロロフェニル) ブチル、4-(4-クロロフェニル) ブチル、4-(2, 3, 6-トリクロロフェニル) ブチル、4-(2, 4, 5-トリクロロフェニル) ブチル、1-(3-クロロフェニル) エチル、1-(4-クロロフェニル) エチル、2-(4-クロロフェニル) プロピル、2-(2-クロロフェニル) プロピル、1-(4-クロロフェニル) ブチルなどである。

#### 【0041】

フェニルの任意の水素が臭素で置き換えられたフェニルアルキルの例は、2-ブロモフェニルメチル、4-ブロモフェニルメチル、2, 4-ジブロモフェニルメチル、2, 4, 6-トリブロモフェニルメチル、2, 3, 4, 5-テトラブロモフェニルメチル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタブロモフェニルメチル、2-(4-ブロモフェニル) エチル、3-(4-ブロモフェニル) プロピル、3-(3-ブロモフェニル) プロピル、4-(4-ブロモフェニル) ブチル、1-(4-ブロモフェニル) エチル、2-(2-ブロモフェニル) プロピル、2-(4-ブロモフェニル) プロピルなどである。

#### 【0042】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数1~12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルの例は、2-メチルフェニルメチル、3-メチルフェニルメチル、4-メチルフェニルメチル、4-ドデシルフェニルメチル、(3, 5-ジメチルフェニル)メチル、2-(4-メチルフェニル) エチル、2-(3-メチルフェニル) エチル、2-(2, 5-ジメチルフェニル) エチル、2-(4-エチルフェニル) エチル、2-(3-エチルフェニル) エチル、1-(4-メチルフェニル) エチル、1-(3-メチルフェニル) エチル、1-(2-メチルフェニル) エチル、2-(4-メチルフェニル) プロピル、2-(2-メチルフェニル) プロピル、2-(4-エチルフェニル) プロピル、2-(2-エチルフェニル) プロピル

、2-(2,3-ジメチルフェニル)プロピル、2-(2,5-ジメチルフェニル)プロピル、2-(3,5-ジメチルフェニル)プロピル、2-(2,4-ジメチルフェニル)プロピル、2-(3,4-ジメチルフェニル)プロピル、2-(2,5-ジメチルフェニル)ブチル、4-(1-メチルエチル)フェニルメチル、2-(4-(1,1-ジメチルエチル)フェニル)エチル、2-(4-(1-メチルエチル)フェニル)プロピル、2-(3-(1-メチルエチル)フェニル)プロピルなどである。

#### 【0043】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数1~12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の水素がフッ素で置き換えられた場合の例は、3-トリフルオロメチルフェニルメチル、2-(4-トリフルオロメチルフェニル)エチル、2-(4-ノナフルオロブチルフェニル)エチル、2-(4-トリデカフルオロヘキシルフェニル)エチル、2-(4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル)エチル、1-(3-トリフルオロメチルフェニル)エチル、1-(4-トリフルオロメチルフェニル)エチル、1-(4-ノナフルオロブチルフェニル)エチル、1-(4-トリデカフルオロヘキシルフェニル)エチル、1-(4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル)エチル、2-(4-ノナフルオロブチルフェニル)プロピル、1-メチル-1-(4-ノナフルオロブチルフェニル)エチル、2-(4-トリデカフルオロヘキシルフェニル)プロピル、1-メチル-1-(4-トリデカフルオロヘキシルフェニル)エチル、2-(4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル)プロピル、1-メチル-1-(4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル)エチルなどである。

#### 【0044】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数1~12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の-CH<sub>2</sub>-が-CH=CH-で置き換えられた場合の例は、2-(4-エテニルフェニル)エチル、1-(4-エテニルフェニル)エチル、1-(2-(2-プロペニル)フェニル)エチルなどである。

#### 【0045】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数 1 ~ 12 のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の  $-CH_2-$  が  $-O-$  で置き換えられた場合の例は、4-メトキシフェニルメチル、3-メトキシフェニルメチル、4-エトキシフェニルメチル、2-(4-メトキシフェニル)エチル、3-(4-メトキシフェニル)プロピル、3-(2-メトキシフェニル)プロピル、3-(3,4-ジメトキシフェニル)プロピル、11-(4-メトキシフェニル)ウンデシル、1-(4-メトキシフェニル)エチル、(3-メトキシメチルフェニル)エチル、3-(2-ノナデカフルオロデセニルオキシフェニル)プロピルなどである。

#### 【0046】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数 1 ~ 12 のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の  $-CH_2-$  の 1 つがシクロアルキレンで置き換えられた場合の例は、もう 1 つの  $-CH_2-$  が  $-O-$  で置き換えられた場合も含めて例示すると、シクロペンチルフェニルメチル、シクロペンチルオキシフェニルメチル、シクロヘキシルフェニルメチル、シクロヘキシルフェニルエチル、シクロヘキシルフェニルプロピル、シクロヘキシルオキシフェニルメチルなどである。

#### 【0047】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数 1 ~ 12 のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の  $-CH_2-$  の 1 つがフェニレンで置き換えられた場合の例は、もう 1 つの  $-CH_2-$  が  $-O-$  で置き換えられた場合も含めて例示すると、2-(4-フェノキシフェニル)エチル、2-(4-フェノキシフェニル)プロピル、2-(2-フェノキシフェニル)プロピル、4-ビフェニリルメチル、3-ビフェニリルエチル、4-ビフェニリルエチル、4-ビフェニリルプロピル、2-(2-ビフェニリル)プロピル、2-(4-ビフェニリル)プロピルなどである。

#### 【0048】

ベンゼン環の少なくとも 2 つの水素が異なる基で置き換えられたフェニルアルキルの例は、3-(2,5-ジメトキシ-3,4,6-トリメチルフェニル)プ

ロピル、3-クロロ-2-メチルフェニルメチル、4-クロロ-2-メチルフェニルメチル、5-クロロ-2-メチルフェニルメチル、6-クロロ-2-メチルフェニルメチル、2-クロロ-4-メチルフェニルメチル、3-クロロ-4-メチルフェニルメチル、2, 3-ジクロロ-4-メチルフェニルメチル、2, 5-ジクロロ-4-メチルフェニルメチル、3, 5-ジクロロ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 5-トリクロロ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 4, 6-テトラクロロ-5-メチルフェニルメチル、2, 3, 4, 5-テトラクロロ-6-メチルフェニルメチル、4-クロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、2-クロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、2, 4-ジクロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、2, 6-ジクロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、2, 4, 6-トリクロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、3-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、4-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、5-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、6-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、3-ブロモ-4-メチルフェニルメチル、2, 3-ジブロモ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 5-トリブロモ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 5, 6-テトラブロモ-4-メチルフェニルメチル、11-(3-クロロ-4-メトキシフェニル)ウンデシルなどである。

#### 【0049】

そして、フェニルアルキル中のフェニルの最も好ましい例は、非置換のフェニル、並びに置換基としてフッ素、炭素数1~4のアルキル、エテニルおよびメトキシの少なくとも1つを有するフェニルである。アルキレンの-CH<sub>2</sub>-が-O-、-CH=CH-またはシクロアルキレンで置き換えられたフェニルアルキルの例は、3-フェノキシプロピル、1-フェニルエテニル、2-フェニルエテニル、3-フェニル-2-プロペニル、4-フェニル-4-ペンテニル、13-フェニル-12-トリデセニル、フェニルシクロヘキシル、フェノキシシクロヘキシルなどである。ベンゼン環の水素がフッ素またはメチルで置き換えられたフェニルアルケニルの例は、4-フルオロフェニルエテニル、2, 3-ジフルオロフェニルエテニル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニルエテニル、4-

メチルフェニルエテニルなどである。

#### 【0050】

これらの基のうちRの好ましい例は、炭素数1～8のアルキルの群、置換または非置換のフェニルの群、置換または非置換のフェニルアルキルの群およびナフチルから選択される基である。Rのより好ましい例は、置換または非置換のフェニルの群、置換または非置換のフェニルアルキルの群およびナフチルから選択される基である。但し、炭素数1～8のアルキルにおいては、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルにおいては、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよい。

#### 【0051】

置換または非置換のフェニルアルキルにおいては、アルキレンの炭素数は1～8であり、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよく、アルキレン中の任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてよい。これらの基においてフェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。そして、式(1)中のRのすべてが、これらの好ましい例から選択される同一の基であることが好ましい。

#### 【0052】

なお、Rの更に好ましい具体例は、フェニル、ハロゲン化フェニル、少なくとも1つのメチルを有するフェニル、メトキシフェニル、ナフチル、フェニルメチル、フェニルエチル、フェニルブチル、2-フェニルプロピル、1-メチル-2-フェニルエチル、ペンタフルオロフェニルプロピル、4-エチルフェニルエチル、3-エチルフェニルエチル、4-(1,1-ジメチルエチル)フェニルエチル、4-エテニルフェニルエチル、1-(4-エテニルフェニル)エチル、4-メトキシフェニルプロピル、およびフェノキシプロピルである。これらの例のうちフェニルが最も好ましい。

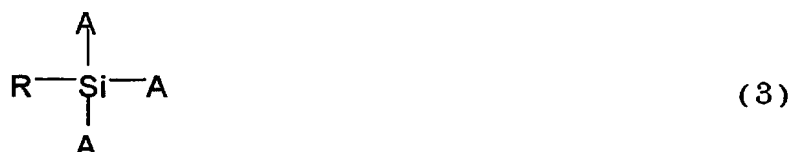
#### 【0053】



次に化合物（１）の製造方法について説明する。化合物（１）は、化合物（２）を用いることによって容易に製造することができる。化合物（２）は、３官能の加水分解性基を有するケイ素化合物を、アルカリ金属水酸化物の存在下、含酸素有機溶剤中で加水分解し重縮合させることにより、容易にしかも収率よく製造することができる。

## 【0054】

次に、化合物（２）の製造方法について説明する。化合物（２）は、化合物（３）を１価のアルカリ金属水酸化物および水の存在下で加水分解し、縮合させることによって得られる。



式（３）において、Rは式（２）における場合と同様に定義され、Aは加水分解性の基である。従って、最も好ましいRの例は、前記のようにフェニル、ハロゲン化フェニル、少なくとも１つのメチルを有するフェニル、メトキシフェニル、ナフチル、フェニルメチル、フェニルエチル、フェニルブチル、２－フェニルプロピル、１－メチル－２－フェニルエチル、ペンタフルオロフェニルプロピル、４－エチルフェニルエチル、３－エチルフェニルエチル、４－（１，１－ジメチルエチル）フェニルエチル、４－エテニルフェニルエチル、１－（４－エテニルフェニル）エチル、４－メトキシフェニルプロピル、およびフェノキシプロピルである。そして、Aの好ましい例は塩素およびアルコキシである。このアルコキシは加水分解によって分離される基であるから、その炭素数の範囲を限定することにはあまり意味がない。しかしながら、入手しやすいことを考慮すると、アルコキシの好ましい炭素数は１～４である。

## 【0055】

化合物（３）の具体例は、フェニルトリクロロシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリーｎ－プロポキシシラン、フェニルトリーｎ－ブトキシシラン、p-トリルトリメトキシシラン、p-トリルト

リエトキシシラン、クロロフェニルトリクロロシラン、クロロフェニルトリメトキシシラン、クロロフェニルトリエトキシシランなどである。

#### 【0056】

1 価のアルカリ金属水酸化物の例は、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウムなどである。これらのうち、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムが好ましい。化合物 (2) の製造における、1 価のアルカリ金属水酸化物の使用量は、化合物 (3) に対するモル比で、0.3 ~ 1.5 である。より好ましいモル比は 0.4 ~ 0.8 である。このモル比の範囲内であれば、環状または直鎖状の低分子量のシロキサン化合物や、高分子量のシロキサン化合物の生成が防止され、構造の規制された化合物 (2) が得られ易い。

#### 【0057】

添加する水の量は、化合物 (3) に対するモル比で 1.0 ~ 1.5 である。より好ましいモル比は 1.1 ~ 1.3 である。このモル比の範囲内であれば、加水分解性基の残存、低分子量のシロキサン化合物の生成、構造が規制されていない高分子量のシロキサン化合物の生成などを防止することができる。なお、水の添加時期については特別な制限はない。あらかじめ他の原料と混合してもよいし、後から添加してもよい。

#### 【0058】

さらに、化合物 (3) の加水分解反応は、有機溶剤の存在下で実施することが好ましい。有機溶剤の好ましい例はアルコール類である。アルコール類の好ましい例は、直鎖状、分岐状または環状の 1 価のアルコール類である。直鎖状のアルコール類の例は、メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノールなどである。分岐状のアルコール類の例は、2-プロパノール、2-ブタノール、2-メチル-2-プロパノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノールなどである。環状のアルコール類の例は、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロヘプタノールなどである。アルコール類は、縮合過程での構造制御に寄与すると推定される。

#### 【0059】

上記のように有機溶剤を使用することは好ましいが、その使用量については特に制限されない。有機溶剤の使用量を決定するための要因は、エネルギー効率や時間効率などの経済的観点、および化合物(2)の有機溶剤に対する溶解性が小さいことによる攪拌効率などである。従って厳密に守るべき使用量範囲はないが、上記の要因を考慮して、化合物(3)に対する容量比で0.3~50倍を目安とすればよい。より好ましい容量比は5~40倍であろう。原料として用いる化合物(3)に応じて、上記の製造条件の範囲内で最適な条件を採用することが肝要である。

#### 【0060】

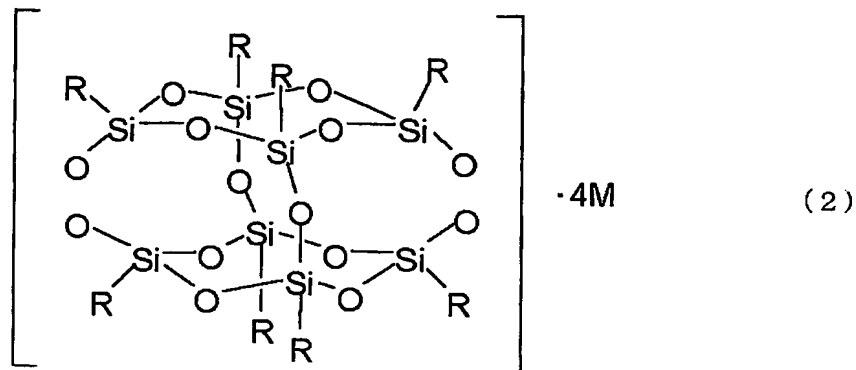
化合物(2)は、有機溶剤に対し難溶であるので、反応が進行するに従い析出し始める。析出するまでに要する時間は、使用した有機溶剤および、使用量などの条件によって異なるが、通常は数分~数十時間である。そして析出した化合物(2)は、濾過により簡便に、溶剤と分離することができる。

#### 【0061】

このようにして得られた化合物(2)は有機溶剤に対する溶解性が低いため、その構造を解析するための分析手法が制限される。従って、結合している1価のアルカリ金属を、トリメチルクロロシランによりトリメチルシリル基に置換することが必要である。このようにして、化合物の溶剤への溶解性を向上させれば、構造解析を行うことができる。

#### 【0062】

上記のRと加水分解性基とを有する化合物(3)には、市販されているものが多い。市販されていない化合物は、ハロゲン化シランをグリニャール試薬と反応させる等の公知技術により合成することができる。そして、化合物(2)を合成するに際し、化合物(3)を少なくとも2つ用いれば、式(2)中の8個のRが少なくとも2つの異なる基で構成された化合物(2)が得られる。



## 【0063】

式(2)において、Rは式(1)におけるRと同一であり、Mは1価のアルカリ金属原子である。アルカリ金属原子の例は、リチウム、カリウム、ナトリウム、セシウムなどであり、その中ではナトリウムが好ましい。

## 【0064】

化合物(2)から化合物(1)を合成する方法は、化合物(2)を酸と反応させることにより合成することができる。化合物(2)と酸との反応には、必要に応じ有機溶剤を用いることができる。化合物(2)を有機溶剤と混合し、この混合物に酸を滴下することにより反応を進行させる方法を用いることができる。

## 【0065】

この反応に用いられる前記の有機溶剤としては、反応の進行を阻害するものでなければ特に制限はない。例えば、ヘキサンやヘプタンなどの脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、塩化メチレン、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素類などであり、好ましくはテトラヒドロフランである。

## 【0066】

溶剤に混合するときの化合物(2)の好ましい割合は、溶剤の重量に基づいて0.05～50重量%である。50%以下であれば、副成塩の濃度を低くすることができ、反応を進行させるのに有利である。また、0.05重量%以上であれば容積効率がよくコスト上好ましい。そして、より好ましい割合は、1～10重量%である。

## 【0067】

この反応に用いられる酸はプロトン供与体（ブレンステッド酸）であり、化合物（2）と反応し、化合物（1）を得ることのできる化合物であれば特に制限はない。例えば、シアン酸、イソシアン酸、チオシアン酸、イソチオシアン酸、硝酸、亜硝酸、硫酸、亜硫酸、炭酸、塩酸、臭素酸、リン酸、ホウ酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ステアリン酸、シュウ酸、シュウ酸水素、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、アクリル酸、メタクリル酸、オレイン酸、マレイン酸、クロロギ酸、クロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、シクロヘキサンカルボン酸、ピバル酸、安息香酸、トルイル酸、ナフトエ酸、フタル酸、ケイ皮酸、ニコチン酸、チオフェンカルボン酸、S-チオ酢酸、ジチオ酢酸、S-チオ安息香酸、ジチオ安息香酸、チオ炭酸、トリチオ炭酸、キサントゲン酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、フェニルホスホン酸、ジフェニルホスフィン酸を例示することができるが、好ましくは有機酸であり、より好ましくはカルボン酸であり、さらに最も好ましくは酢酸である。

## 【0068】

これらの酸を使用する場合の使用割合は、化合物（2）に対して4倍モル以上使用すれば反応を完結することが出来る。該使用割合が個の範囲であれば、好ましくない副反応を引き起こす可能性が小さく、後処理工程で用いる中和剤の量が少量で済み効率的である。さらに該使用割合は化合物に対して4倍モル以上10倍モル以下であることが好ましい。

## 【0069】

反応温度は室温でもよく、反応を促進させるために必要に応じて加熱してもよい。または、反応による発熱または好ましくない反応等を制御する目的で、必要に応じて冷却してもよい。

## 【0070】

また、反応時間は0.5～8時間である。しかしながら一般的に反応時間は原料の反応性の他、原料濃度、反応温度、装置の形状（攪拌効率）、生成物または副生成物の形状などの影響を受けるので、この反応時間の範囲は本発明を限定することを意味しない。

## 【0071】

## 【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって制限されない。実施例における化学式において、Phはフェニルである。なお実施例において平均分子量は、テトラヒドロフラン（THF）を溶剤とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって測定し、標準ポリスチレンを用いて作製した校正曲線から算出した値であり未補正である。核磁気共鳴スペクトルは重クロロホルムを溶剤に、テトラメチルシランを内部標準物質として測定した。

## 【0072】

## 実施例 1

## ＜化合物（2）の合成＞

還流冷却器、温度計、攪拌装置を備えた内容積50リットルの反応容器に、フェニルトリメトキシシラン（6.54 kg）、2-プロパノール（26.3リットル）、純水（0.66 kg）、および水酸化ナトリウム（0.88 kg）を仕込み、乾燥窒素でシールした。攪拌しながら加熱し、還流状態で5時間反応させた。反応終了後、反応容器から加熱器を取り外し、この容器を室温下に15時間放置して、反応混合物を冷却した。このようにして得られた反応混合物から、デカンテーションによって上澄み液を除去した。そして、反応容器に残った白色固体を、2-プロパノール（9.87 kg）で1回洗浄した。これをポリテトラフルオロエチレンシートで内張したステンレス製バットに移し、減圧乾燥機を用いて、庫内温度80℃、圧力 $6.7 \times 10^{-4}$  MPaで24時間乾燥して、白色粉末状の固体2.22 kgを得た。

## 【0073】

## 実施例 2

## ＜化合物（1）の合成＞

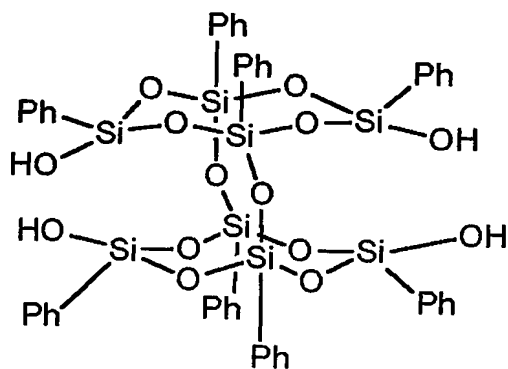
滴下漏斗、温度計を備えた内容積100mlの反応容器に、実施例1で得られた化合物（2）（6 g）、およびテトラヒドロフラン（50 ml）を仕込み、乾燥窒素にてシールした。そして攪拌しながら氷酢酸（2.4 g）を溶液温度が2

2～27℃に保ちながら約10秒間で滴下した。滴下終了後、室温で1時間搅拌を継続したのちイオン交換水(20g)を滴下した。滴下終了後10分間搅拌を継続したのち、分液漏斗に移し有機層と水層を分離した。このようにして得られた有機層を、飽和炭酸水素ナトリウム水で1回洗浄したのち、イオン交換水で水洗を繰り返し中性とした。次いで有機層は無水硫酸マグネシウムで乾燥したのち、減圧濃縮して白色粉末状固体を5.3g得た。

## 【0074】

このようにして得られた白色粉末状固体について、KBr錠剤法により赤外線吸収スペクトル分析を行ったところ $3300\text{ cm}^{-1}$ にSi-OHの伸縮に基づく吸収を確認した。 $^{29}\text{Si}$ -NMRを測定した結果、 $-69.32\text{ ppm}$ に $\text{PhSi}(\text{OH})\text{O}_2/2$ で表される構造に由来するシグナルを、 $-79.45\text{ ppm}$ に $\text{PhSiO}_3/2$ で表される構造に由来するシグナルをそれぞれ1本ずつ確認した。 $^1\text{H}$ -NMRを測定した結果、Ph基以外のシグナルは確認されなかった。GPCにより平均分子量を測定した結果、数平均分子量は760、重量平均分子量は780であった。以上のデータは得られた白色粉末状固体が式(4)の構造であることを示唆している。

## 【0075】



(4)

## 【0076】

## 【発明の効果】

本発明のシルセスキオキサン誘導体は、特許文献2で開示されている、シラノ

ール基を有する P S Q とアルコキシシランとを、アルカリ金属の水酸化物またはアンモニウムヒドロキシドを触媒として反応させ、反応性官能基を有する P S Q 誘導体を得るといった方法に使用可能であり、さらに、該シルセスキオキサン誘導体を用いて重縮合すれば、その高分子量体を得ることが可能である。

また、本発明のシルセスキオキサン誘導体の製造方法であれば、式 (1) で示されるシルセスキオキサン誘導体を短時間且つ高い収率で製造することが可能である。



**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** アルカリ金属の水酸化物またはアンモニウムヒドロキシドを触媒として、アルコキシシランと反応させることにより、反応性官能基を有する P S Q 誘導体を得ることが可能な、また、重縮合により高分子量体とすることが可能なシルセスキオキサン誘導体の提供。

**【解決手段】** 式(2)で示されるシルセスキオキサン誘導体を用いてシルセスキオキサン誘導体を製造する。

**【選択図】** なし

特願 2003-186904

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000002071]

1. 変更年月日

1990年 8月23日

[変更理由]

新規登録

住所

大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号

氏名

チッソ株式会社